



Title	CsCl型アルカリハライド : タリウム蛍光体の研究
Author(s)	増永, 将二
Citation	大阪大学, 1967, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29095
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	増 <small>ます</small> 永 <small>なが</small> 将 <small>しょう</small> 二 <small>じ</small>
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 1 3 1 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 28 日
学位授与の要件	理 学 研 究 科 物 理 学 専 攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	CsCl 型アルカリハライド：タリウム螢光体の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 石 黒 政 一 (副査) 教 授 川 村 肇 教 授 堀 江 忠 男

論 文 内 容 の 要 旨

アルカリハライド：タリウム螢光体は螢光体の電子過程を知るうえで最も代表的なものと言われているが、現在に至ってもなお疑問不明な点がおおい。すなわち、タリウムイオンの電子遷移が本質的なのか、あるいは、ハロゲンイオンからタリウムイオンへの電荷移動が本質的なのである。Knox はこの問題に関して理論的考察を行ない、タリウムイオンの電子遷移が吸収並びに螢光の本質ならばある条件—いわゆる Knox の minimum splitting condition を満足しなければならぬと結論した。この条件はハロゲンが塩素のときにはなりたつが、臭素、沃素となるにしたがいそのはずれが大となる。又、そのはずれが大となるにしたがい、ハロゲンイオンからタリウムイオンへの電荷移動も考慮しなければならないと結論した。

もし、電荷移動や、それとタリウムイオンの励起状態との配置間相互作用がおきているならば、NaCl 型と CsCl 型では吸収並びに螢光スペクトルになんらかの差異が現われることが群論的考察より期待できる。

そこで、CsCl 型の Cs I: Tl⁺, Cs Br: Tl⁺ の吸収スペクトル、励起スペクトル、螢光スペクトル、及び螢光の減衰時間を測定した。その結果、ハロゲンイオンが沃素で結晶型が CsCl 型のときは、NaCl 型の場合とかなり異なる様子を示すことを見出した。とくに吸収スペクトルにおいては、タリウムイオンに関係している吸収帯は 5 つもあり、そのうち最長波長帯は A 帯と類似していることが判明した。結晶型並びにハロゲンの差異による吸収スペクトルの変化をさらに明確にする意味で、1 気圧で NaCl 型で、高圧で CsCl 型になるルビジュームハライドを調べた。

Rb I: Tl⁺ を CsCl 型に相転移させると、A 帯の吸収強度は半減して長波長に移動し、新たに短波長に強い吸収帯が生じ、Cs I: Tl⁺ の吸収帯との対応がつくことが明らかになった。又、RbBr: Tl⁺ が CsCl 型に相転移しても、A 帯の吸収強度はあまりかわらず短波長に移動し、新たな吸収帯は出現し

ない。ハロゲンが沃素の場合は、CsCl 型に相転移すると、A 帯は長波長に移動し、又その吸収強度も減少するのは電荷移動との配置間相互作用によるものと結論した。又、新たな吸収帯は電荷移動の性質を強くもっているものと結論した。ハロゲンが臭素の場合には結晶型が CsCl 型であってもタリウムイオン内遷移として定性的に一応説明することが出来る。次に Rb I: Pb^{II}, Rb Br: Pb^{II} についても同様の実験を行なった。活性剤が Tl⁺ と等電子配置の Pb^{II} のときは、Knox によれば配置間相互作用の可能性がより大である。実際 Pb^{II} の場合には沃素、臭素とも CsCl 型においては配置間相互作用が本質的であると考えられる吸収スペクトルを得た。

論文の審査結果の要旨

アルカリハライド：タリウム螢光体は、その光吸収、発光現象をとおして、励起状態の詳細を探る好個の研究対象として、多くの研究者によって取り扱われている。それによると、吸収、発光過程は、活性中心イオンの内部遷移によるものと説明されている。これに対し、近年、R. S. Knox は、彼の理論的考察から活性イオンの励起状態以外に、これをとりまく結晶の励起状態をも考慮すべきこと、即ち配置間相互作用の考慮の必要性を提案した。しかし、これを積極的に支持する実験結果がないまゝ、現在まで、実験ならびに理論的研究が内部遷移の線に沿って行なわれている。増永君は、母体結晶のアニオンが電氣的陰性度の小なる臭素、沃素となるにしたがい、これ等のイオンから活性中心イオンに電子が移る電荷移動状態が件の活性中心イオンの励起状態とかなる可能性が増すこと、又、配位子の状態から活性中心イオンの励起状態と同じ空間対称性をもつ電荷移動状態の数が、CsCl 型結晶の方が NaCl 型結晶よりも多いことなどより、もし、電荷移動が、それとの配置間相互作用があるとすれば、両者のスペクトル構造に差異が生ずることもあり得ることに着目し、CsCl 型結晶の吸収、発光スペクトルの研究を行なった。その結果、母体のアニオンが沃素の場合、従来の NaCl 型のものに較べて、吸収帯の数、その振動子強度の異なるかなり異質的なスペクトル構造を見いだした。しかし、その最長波長の吸収帯はかなり内部遷移 ($^1S_0 \rightarrow ^3S_1$) の性質を残していることが判明した。そこで、更に結晶型の違いによるスペクトルの相違をより詳細に調べるため、常圧で NaCl 型の RbI: Tl を高圧 (5,000~10,000 気圧) で CsCl 型に変態させ観察した。その結果、A 帯が長波長側に移動し、その振動子強度が変わり、且つ、その短波長側に新しい吸収帯の出現することを見だし、これを電荷移動状態と Tl イオンの A 準位との配置間相互作用によるものと解釈した。又、活性中心イオンが Pb^{II} なる場合の実験も行ない、この場合は、アニオンが沃素のときは勿論のこと、臭素でも上述の結果を得た。以上の増永君の実験結果は、Knox のいわゆる minimum splitting condition から結論される配置間相互作用がアニオン及び活性中心イオンの種類に依る傾向とよく一致し、その解釈はまず妥当なものである。更に、CsI: Tl の螢光、励起スペクトル、励起状態の寿命の測定を行ない、その面からも上述の事情を裏づける結果を得た。この研究は CsI: Tl 型吸収スペクトルの構造をことごとく解明するには至っていないが、配置間相互作用の可能性を実証したものであり、この分野の今後の研究に一つの新しい方向を示したものであるとして十分意義あるものとする。よってこの論文は

理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認める。